

Структурные фазовые переходы и уравнение состояния SnTe при высоких давлениях до двух мегабар

А. Г. Иванова^{a,b}, И. А. Троян^{a,b,c}, Д. А. Чареев^d, А. Г. Гаврилюк^{a,b,c}, К. В. Фролов^a, С. С. Старчиков^{a,b},
А. О. Баскаков^a, М. Мезуар^e, И. С. Любутин^{a1)}

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

^bИнститут ядерных исследований РАН, 117312 Москва, Россия

^cБалтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, 236041 Калининград, Россия

^dИнститут экспериментальной минералогии РАН, 117312 Черноголовка, Россия

^eEuropean Synchrotron Radiation Facility, CS40220, F-38043 Grenoble, France

Поступила в редакцию 12 октября 2017 г.

Проведены синхротронные рентгенографические исследования структуры SnTe при комнатной температуре и при высоких давлениях в условиях квазигидростатического сжатия до 193.5 ГПа, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями. Обнаружены два структурных фазовых перехода при $P \approx 3$ и ≈ 23 ГПа. Первый фазовый переход сопровождается скачкообразным уменьшением объема элементарной ячейки на 4% в результате ромбического искажения исходной кубической структуры SnTe-B1 типа NaCl. В диапазоне давлений 3–23 ГПа установлена область сосуществования двух промежуточных ромбических фаз SnTe с пространственной группой *Cmcm* и *Pnma*. При 23 ГПа обнаружен второй фазовый переход из промежуточной ромбической модификации в кубическую фазу SnTe-B2 со структурным типом CsCl. Этот переход сопровождается скачкообразным уменьшением объема ячейки на 8%. Построена зависимость удельного объема элементарной ячейки от давления при комнатной температуре.

DOI: 10.7868/S0370274X17220088

1. Введение. Свойства теллурида олова SnTe при нормальных давлениях исследовались с целью использования этого материала в качестве термоэлектрических источников энергии. Недавно было экспериментально подтверждено, что теллурид олова принадлежит классу кристаллических топологических изоляторов [1–4]. Согласно теоретическим расчетам [5] и экспериментальным исследованиям [6], при приложении внешнего всестороннего сжатия соединение SnTe переходит в сверхпроводящее состояние с критической температурой 7.16 К. Однако, для понимания механизма сверхпроводимости и поиска новых сверхпроводящих фаз, необходимо изучение его кристаллической структуры в широком диапазоне давлений. Экспериментальные исследования структуры и свойств SnTe при давлениях до 50 ГПа были опубликованы в нескольких работах [1, 3, 7–10]. В настоящей работе представлены результаты рентгеноструктурного исследования фазовых переходов SnTe под давлением до 193.5 ГПа.

2. Методика эксперимента. Поликристаллические образцы SnTe были синтезированы методом твердофазной реакции. Порошки исходных веществ Sn и Te смешивали в стехиометрических пропорциях, спрессовывали в таблетки и запаивали в вакуумированные кварцевые ампулы. Ампулы нагревали до температуры 900 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживались при конечной температуре 24 ч. Охлаждение до 600 °С проходило со скоростью 3 °С/мин. При температуре 600 °С проводилась выдержка в течение 120 ч и последующее охлаждение до комнатной температуры в течение 6 ч. Синтезированные образцы были предварительно исследованы рентгенографически при атмосферном давлении и комнатной температуре на синхротронной станции “Структурное материаловедение” КИСИ НИЦ “Курчатовский институт”. Съемка двумерных рентгенодифракционных изображений проводилась на излучении с длиной волны $\lambda = 0.7702 \text{ \AA}$ с использованием двумерного детектора FujiFilm Image Plate. Пересчет двумерных дифрактограмм к одномерному виду выполнялся в программе Dioptas [11]. Установлено, что исходное соединение SnTe имеет кристаллическую струк-

¹⁾e-mail: lyubutinig@mail.ru

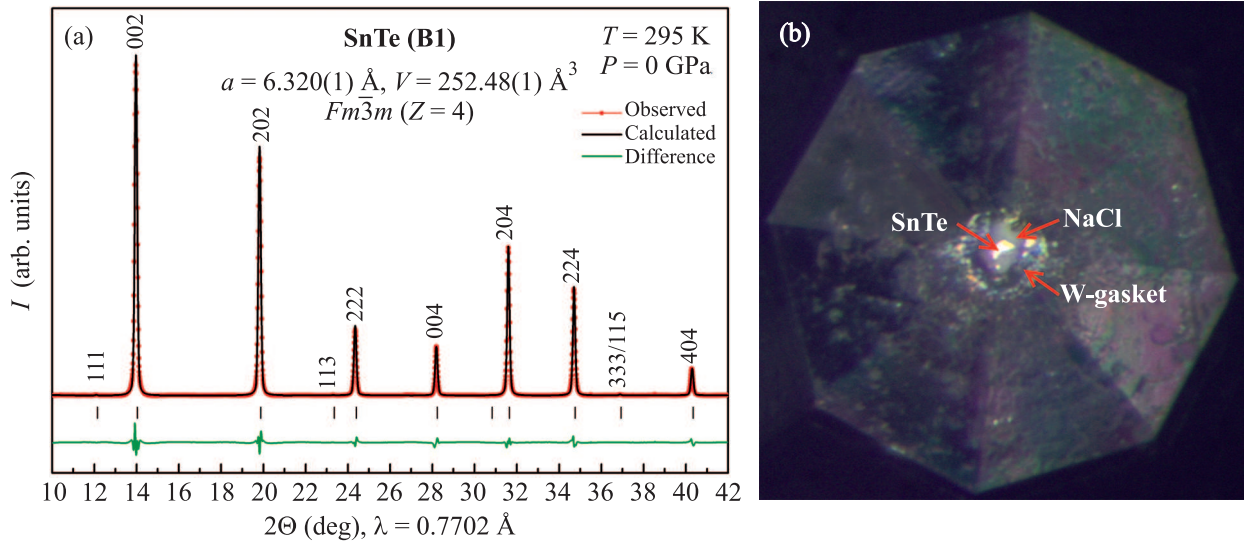


Рис. 1. (Цветной онлайн) Уточнение методом Ритвельда структуры SnTe-B1 (структурный тип NaCl) исходного синтезированного образца (a) и изображение образца SnTe в камере высокого давления при начальном давлении 0.15 ГПа (b)

туру типа NaCl (B1). Уточнение кристаллографических параметров выполнено методом Ритвельда в программе JANA2006 [12].

Исследования при высоких давлениях проводились в камерах с алмазными наковальнями (diamond anvil cell – DAC). Для этого порошок SnTe, растертый до мелкодисперсного состояния, прессовали в пластинки толщиной 2–4 мкм. В процессе обжата пластинок между алмазными наковальнями их толщину контролировали по интерференции света, проходящего между поверхностями наковален. В эксперименте использовались бэвелные наковальни (наковальни с дополнительным скосом – бэвелом) с диаметром рабочей площадки (кюлета) ~ 50 мкм и внешним диаметром ~ 300 мкм. В качестве прокладки (гasket) использовался вольфрам. Пластинка образца с размером 15 мкм размещалась в центральном отверстии гasket диаметром 30 мкм. В качестве среды, передающей давление, использовался химически чистый порошок NaCl для обеспечения квазигидростатических условий сжатия образца в условиях сверхвысоких давлений мегабарного диапазона. В диапазоне $P < 27$ ГПа значения давления определяли по уравнениям состояния NaCl-B1 [13], а в диапазоне $P > 27$ ГПа по калибровке NaCl-B2 [14].

Съемка рентгенограмм в диапазоне давлений 0–193.5 ГПа проводилась на станции ID27 в ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Гренобль, Франция). Использовался сфокусированный (1.7×2.3 мкм) монохроматический пучок (33 кэВ, $\lambda = 0.3738$ Å). Двумерный детектор MAR CCD 165

был расположен на расстоянии 215.67 мм от образца; экспозиция составляла 30–60 с. Двумерные рентгенодифракционные изображения были проанализированы и проинтегрированы в одномерные рентгенограммы в программе Diortas [11]. Во всем исследуемом диапазоне давлений выполнен расчет параметров элементарных ячеек в результате полнопрофильного уточнения методом Ле Бейла (Le Bail) [15] в программе JANA2006 [12].

3. Результаты экспериментов и их обсуждение. Нами установлено, что исходный синтезированный образец SnTe при атмосферном давлении имеет кубическую структуру типа NaCl-B1 с параметрами $a = 6.3204(1)$ Å, $V = 252.484$ Å³ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) (рис. 1a). Изображение образца в камере высокого давления DAC при начальном давлении 0.15 ГПа представлено на рис. 1b.

На рис. 2 представлена эволюция рентгенограмм SnTe под давлением до 193.5 ГПа. При $P = 2.9$ ГПа, кроме рефлексов от кубической фазы SnTe-B1, появляются многочисленные уширенные рефлексы от смеси ромбических фаз SnTe- $Cmcm$ и SnTe- $Pnma$. В диапазоне давлений 13–20 ГПа наблюдается перераспределение интенсивности и дальнейшее уширение рефлексов ромбических фаз (см. рис. 2). Скачкообразное изменение объемов элементарных ячеек в этой области давлений вероятно связано с протеканием нескольких конкурирующих механизмов структурной перестройки. Как описано в работе [10], кубическая фаза SnTe-B1 может переходить в кубическую объемно-центрированную фазу SnTe-B2 со структурным типом CsCl через смесь промежуточных

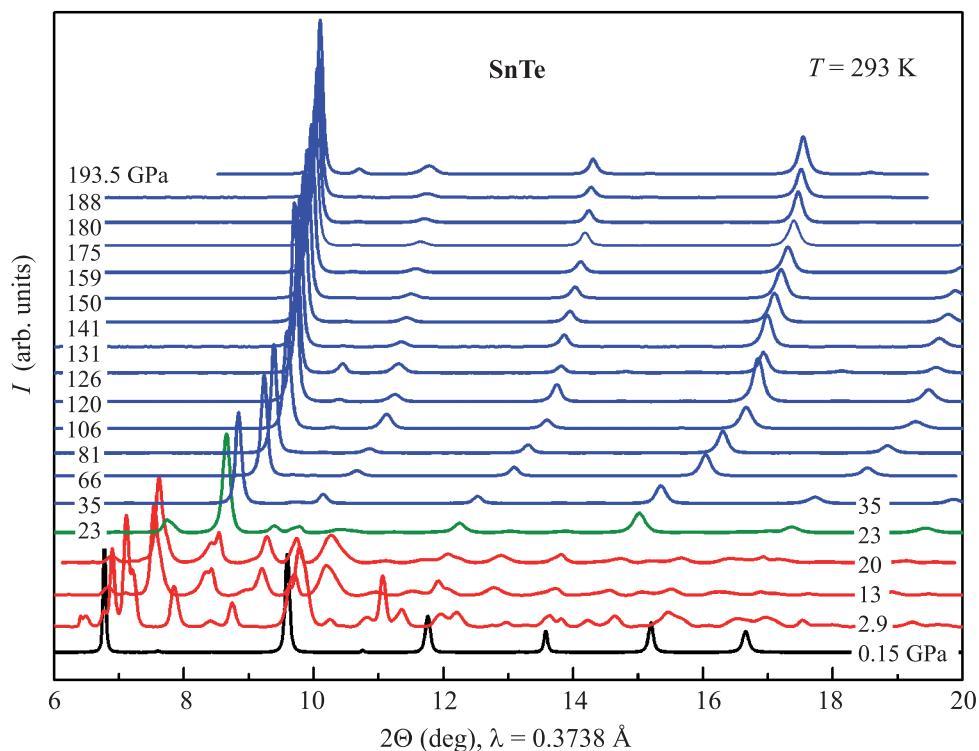


Рис. 2. (Цветной онлайн) Эволюция рентгенограмм в соединении SnTe в диапазоне давлений 0.15–193.5 ГПа

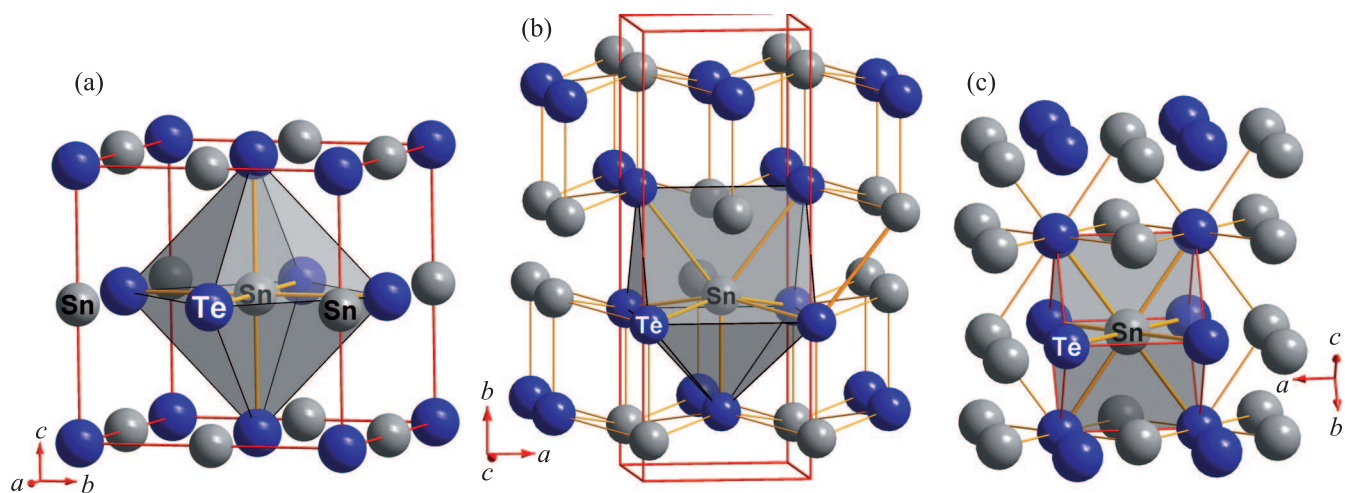


Рис. 3. (Цветной онлайн) Кристаллические структуры полиморфных модификаций SnTe в диапазоне давлений 0–193.5 ГПа. (a) – Фаза SnTe-B1 со структурным типом NaCl (0–3 ГПа). (b) – Структуры промежуточных ромбических фаз с разной степенью искажения *Cmcm* и *Pnma* (3–23 ГПа). (c) – Фаза SnTe-B2 со структурным типом CsCl

ромбических фаз. Согласно [10], фазовый переход в структуру SnTe-B2 происходит при $P = 18.1$ ГПа, однако в более ранних работах этот переход не наблюдался до 25 ГПа.

Кристаллические структуры кубической SnTe-B1 и ромбической SnTe-*Pnma* фаз представлены, соответственно на рис. 3а и 3б. Фаза SnTe-*Cmcm*, со

структурным типом GeS наблюдалась ранее в работах [7, 9, 10], а фаза SnTe-*Pnma* в работе [10].

По нашим данным, образование фазы SnTe-B2 происходит при давлениях выше 20 ГПа, однако однозначное определение давления фазового перехода по рентгенограмме от образца SnTe, сжатого в среде NaCl, затруднено из-за наложения наиболее интен-

сивных рефлексов (002) от NaCl-B1 и (101) от SnTe-B2 в диапазоне давлений 20–27 ГПа.

На рис. 4 приведены двумерные дифракционные картины в области перехода при 20 ГПа (рис. 4а) и

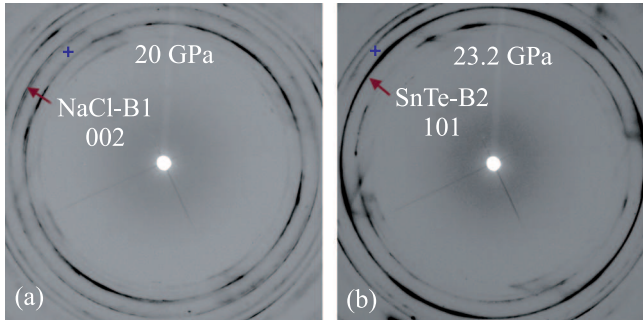


Рис. 4. (Цветной онлайн) Дифракционные картины от образца SnTe в камере высокого давления до фазового перехода при 20 ГПа (а) и после фазового перехода в фазу B2 при 23.2 ГПа

23.2 ГПа (рис. 4б). При 20 ГПа хорошо виден более узкий и менее интенсивный рефлекс (002) от NaCl-B1 на угле $2\theta \approx 8.5^\circ$ (см. рис. 4а), что свидетельствует об отсутствии вклада рефлекса 101 от SnTe-B2 при данном давлении.

При 23.2 ГПа (см. рис. 4б) интенсивность рефлекса на угле $2\theta \approx 8.5^\circ$ значительно возрастает из-за появления рефлекса 101 фазы SnTe-B2 со структурой типа CsCl. Перестройка кристаллической структуры соединения SnTe при 23 ГПа также подтверждается появлением на дифракционной картине диффузных тьжей в области рефлекса 101 от SnTe-B2.

В области давлений $P < 3$ ГПа зависимость $V(P)$ была аппроксимирована уравнением состояния в форме Берча–Мурнагана (рис. 5):

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{5}{3}} \left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) \times \left[\frac{3}{4}(B' - 4) \left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) - 1\right], \quad (1)$$

где V_0 – объем элементарной ячейки при нормальном давлении, B_0 – модуль (коэффициент) всестороннего сжатия и B' производная модуля B_0 по давлению.

В результате аппроксимации получены следующие параметры $B_0 = (54 \pm 5)$ ГПа, $B' = 4$ (фиксирован) и $V_0 = 63.12 \text{ \AA}^3$ – объем элементарной ячейки, поделенный на число формульных единиц. Расчетное значение давления первого фазового перехода оценено равным ≈ 2.8 ГПа.

При давлениях в диапазоне $3 \text{ ГПа} < P < 23 \text{ ГПа}$ экспериментальная зависимость $V(P)$ была аппрок-

симирована модифицированным уравнением Берча–Мурнагана в форме

$$P - 2.8 \text{ ГПа} = \frac{3}{2}B_3 \left(\frac{V}{V_3}\right)^{-\frac{5}{3}} \left(1 - \left(\frac{V}{V_3}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) \times \left[\frac{3}{4}(B'_3 - 4) \left(1 - \left(\frac{V}{V_3}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) - 1\right], \quad (2)$$

где подстрочный индекс 3 указывает значение параметров, полученных выше структурного перехода в области 3 ГПа. В этом диапазоне давлений расчетные значения равны: $B_3 = (61.5 \pm 2.3)$ ГПа, $B'_3 = 5.14$ и $V_3 = 57.8 \text{ \AA}^3$ – объем элементарной ячейки поделенный на число формульных единиц. Установлено, что объем ячейки на формульную единицу при первом фазовом переходе в области 3 ГПа падает на $\sim 4\%$.

В диапазоне давлений $23 \text{ ГПа} < P < 190 \text{ ГПа}$ экспериментальная зависимость $V(P)$ была аппроксимирована модифицированным уравнением Берча–Мурнагана в форме

$$P - 23 \text{ ГПа} = \frac{3}{2}B_{23} \left(\frac{V}{V_{23}}\right)^{-\frac{5}{3}} \left(1 - \left(\frac{V}{V_{23}}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) \times \left[\frac{3}{4}(B'_{23} - 4) \left(1 - \left(\frac{V}{V_{23}}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) - 1\right], \quad (3)$$

где подстрочный индекс 23 указывает значение параметров, полученных выше структурного перехода в области 23 ГПа. В этом диапазоне давлений расчетные значения равны: $B_{23} = (123 \pm 3.1)$ ГПа, $B'_{23} = 4.35$ и $V_{23} = 43.5 \text{ \AA}^3$ – объем элементарной ячейки, поделенный на число формульных единиц. Установлено, что объем ячейки на формульную единицу при втором фазовом переходе в области 23 ГПа падает на $\sim 8\%$.

4. Заключение и выводы. Изучен фазовый состав перспективного сверхпроводника SnTe при сверхвысоких давлениях до 193.5 ГПа. В условиях квазигидростатического сжатия обнаружены два структурных фазовых перехода при 3 и 23 ГПа. Первый из них является резким переходом первого рода с уменьшением объема элементарной ячейки скачком на 4% в результате ромбического искажения исходной кубической структуры SnTe-B1. В диапазоне давлений 23–193.5 ГПа дополнительных фазовых переходов не обнаружено. После первого перехода соединение SnTe имеет сложное фазовое состояние, в котором присутствуют несколько фаз, что требует дополнительного тщательного изучения. В первом приближении структурное состояние SnTe в диапазоне давлений $3 \text{ ГПа} < P < 23 \text{ ГПа}$ можно рассматривать как область сосуществования двух промежуточных ромбических фаз SnTe с пр. гр. *Smct* и *Rnma*. При давлении ~ 23 ГПа SnTe испытывает второй фазовый переход из смеси промежуточ-

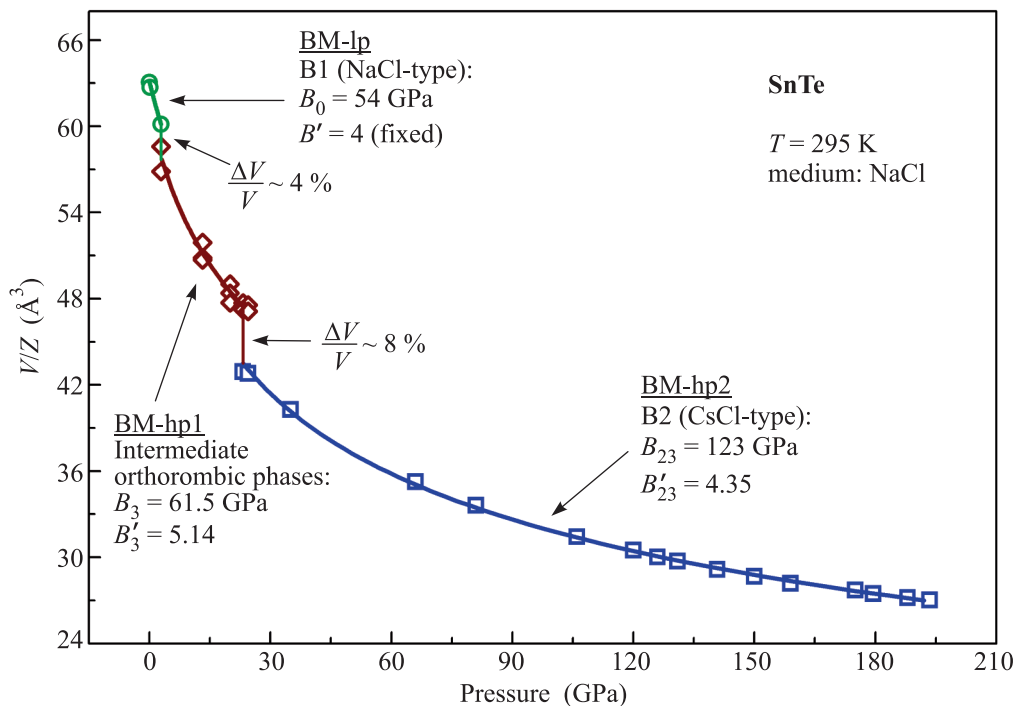


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимость от давления объема V элементарной ячейки, приведенного на формульную единицу (Z), в соединении SnTe. Изображена аппроксимация экспериментальных точек (кружки – SnTe-B1, ромбы – промежуточных ромбических фаз $Pnma$ и $Cmcm$, квадраты – SnTe-B2) уравнениями состояния в форме Берча–Мурнагана. Показан первый фазовый переход (hp1) со скачком объема на 4% из кубической структуры SnTe-B1 (структурный тип NaCl) в ромбическую модификацию SnTe ($Pnma + Cmcm$) и второй фазовый переход при 123 ГПа (hp2) в кубическую структуру SnTe-B2 (структурный тип CsCl) со скачком объема на 8%

ных ромбических структур в кубическую фазу SnTe-B2 типа CsCl. При этом происходит скачкообразное уменьшение объема элементарной ячейки на $\sim 8\%$. Этот переход также является переходом первого рода. В результате тщательного анализа построены уравнения состояния всех трех фаз в форме Берча–Мурнагана и получены их параметры. Результаты данного исследования очень важны при интерпретации будущих экспериментов по изучению электронных свойств SnTe, в том числе, при поиске возможного сверхпроводящего состояния.

Работа была выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках контракта # 14.616.21.0068. При подготовке зарядки образцов для эксперимента использовалось оборудование ЦКП “Ускорительный центр нейтронных исследований структуры вещества и ядерной медицины” Института ядерных исследований РАН.

1. Y. Tanaka, Z. Ren, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, K. Segawa, and Y. Ando, *Nature Phys.* **8**, 800 (2012).
2. T. H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, and L. Fu, *Nat Comms.* **3**, 982 (2012).

3. L. Fu, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 106802 (2011).
4. R.-J. Slager, A. Mesaros, V. Juričić, and J. Zaanen, *Nat. Phys.* **9**, 98 (2012).
5. D. Zhou, Q. Li, Y. Ma, Q. Cui, and C. Chen, *J. Phys. Chem. C* **117**, 12266 (2013).
6. Y. A. Timofeev, B. V. Vinogradov, E. N. Yakovlev, E. V. Kapitanov, and R. O. Kyzyan, *Fiz. Tverd. Tela* **24**, 3143?3144. (1982).
7. A. N. Mariano and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* **10**, 282 (1967).
8. R. A. Hein, *Phys. Lett.* **23**, 435 (1966).
9. J. A. Kafalas and A. N. Mariano, *Science* **143**, 952 (1964).
10. D. Zhou, Q. Li, Y. Ma, Q. Cui, and C. Chen, *J. Phys. Chem. C* **117**, 5352 (2013).
11. C. Prescher and V. B. Prakapenka, *High Pressure Research* **35**, 223 (2015).
12. V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **229**, 345 (2014).
13. P. I. Dorogokupets and A. Dewaele, *High Pressure Research* **27**, 431 (2007).
14. Y. Fei, A. Ricolleau, M. Frank, K. Mibe, G. Shen, and V. Prakapenka, *Proc. National Academy of Sciences of the United States of America* **104**, 9182 (2007).
15. A. Le Bail, *Powder Diffr.* **20**, 316 (2005).